PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 55-149121

(43)Date of publication of application : 20.11.1980

(51)Int.Cl. C01B 33/32
// C02F 1/60

(21)Application number : 54-054534

(22)Date of filing : 02.05.1979

(71)Applicant : KIMURA KAKOKI KK

(72)Inventor : HARA HIDETOSHI
YOKOTA NOBUKATSU
YAMAGAMI MASATAKA

(54) TREATMENT OF REACTIVE DYE DYEING WASTE WATER CONTAINING SODIUM SILICATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To recover silicic acid from dyeing waste water with high work performance and efficiency by pH-adjusting the waste water from the acidic side after which the resulting silica gel is dehydrated, crushed into fine granules, injected with water, freezed, remelted, dehydrated, and dissolved in alkali.

CONSTITUTION: Dyeing waste water contg. sodium silicate is adjusted to pH 5.5W 7.5 from the acidic side, and the resulting silica gel is dehydrated and coarsely crushed into fine granules, which are then freezed at a state where gaps among the granules are filled with water added. This frozen body is melted by heating, and coarsened silicic acid granules are dehydrated and washed. This silicic acid is dissolved in alkali, recovered as sodium silicate, and recycled. The filtration and dehydration rates are very high, and sodium silicate of high concn. and purity can be recovered in a yield of about 100%.

⑲ 日本国特許庁（JP）　⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報（A）　昭55—149121

⑤Int. Cl.³　識別記号　庁内整理番号
C 01 B 33/32　6765—4G
//C 02 F 1/60　6921—4D

㊸公開 昭和55年(1980)11月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

（全 4 頁）

⑭珪酸ソーダを含む反応性染料染色廃水の処理方法

㉑特　願 昭54—54534
㉒出　願 昭54(1979)5月2日

⑫発 明 者 原英敏
明石市別所町12番11号
⑫発 明 者 横田信克
茨木市玉櫛1丁目13番226号
⑫発 明 者 山上雅敏
東大阪市小若江1丁目23番12号
⑪出 願 人 木村化工機株式会社
尼崎市杭瀬字上島1番地の1
⑭代 理 人 弁理士 小泉静夫

明細書

1 発明の名称

珪酸ソーダを含む反応性染料染色廃水の処理方法

2 特許請求の範囲

1. 珪酸ソーダを含む反応性染料の染色廃水を酸性側よりPH6.5〜7.5に調整し、生成した珪酸ゲルを脱水し、次いで粉砕して細粒とした後、該細粒化された珪酸ゲルに水を添加して細粒間の空隙を水で満たした状態で凍結し、再び融解、脱水、水洗した後、アルカリに溶解し珪酸ソーダとして回収、再使用することを特徴とする珪酸ソーダを含む反応性染料染色廃水の処理方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、反応性染料の染色廃水中に含まれる珪酸分を珪酸ソーダとして回収再使用する方法に関する。

一般に染色工場において、反応性染料による糸、織布等の染色にあたり、その染料固着工程において固定剤として濃厚な珪酸ソーダ水溶液（SiO_2として約26wt%、Na_2Oとして約13wt%を含む、いわゆる水ガラス）が使用されるが、この珪酸ソーダは殆んど消費されることなく、その大部分は洗浄工程において除去され染色廃水中に含まれ排出される。

このような染色廃水は、少量の染料、糊剤、界面活性剤等の他、SiO_2として1.5〜2.5wt%を含むものであつて、そのPHは非常に高い。従つて、他の排水と混合して処理、放流する場合、廃水のPHを異常に高くしたり、配管、排水路等にスケールとして沈積、閉塞する等、あるいは凝集分離、微生物処理等にあたり廃水処理効果を著しく低下し、非常に有害である。

従来、このような染色排水の処理方法として、廃水に酸を添加して中和し、生成したゲルを濾過することにより珪酸ゲルと液とを分離し、更に数回、水洗、脱水をくり返して共存する染料、糊剤等を除去した後、苛性ソーダに溶解し珪酸ソーダとして回収、染料固着工程における固定剤として再使用する方法が提案されている。

しかし乍ら、上記の方法を工業的に実施する場合、廃水に酸を添加して中和すると完全に中和点に達するまでにアルカリ側で液全体がゲル化、凝固し、中和作業が円滑に行はれない。又、生成したゲルの沪過は容易ではなく、又、脱水率も極めて低い。すなわち、このようなゲルは吸引、あるいは圧力沪過は不可能で、性能のよい遠心脱水機を使用してもその脱水率はSiO_2含有量10wt%前後である。又、ゲル中に含まれる不純物を水で抽出させることは容易ではない　従つて、水洗、脱水をくり返し共存する不純物を除去することは、この点においても工業的実施にあたり相当な手間と労力を必要とする。更に、SiO_2含有量10wt%前後の珪酸ゲルを苛性ソーダに溶解するため回収した珪酸ソーダの濃度は稀薄で、反応性染料の固定剤として再使用するためには濃縮して多量の水分を除去する必要があり、そのためには蒸発装置と多額のエネルギーを必要とする。同時にSiO_2分の濃縮に伴つて共存する不純分も数倍に濃縮されるため回収された珪酸ソーダ溶液中の不純物が

多く、繰返再使用するとその不純物が液中に蓄積されるおそれがある。

本発明は、上記のような欠点を解決するものであつて、珪酸ソーダを含む反応性染料の染色廃水を酸性側よりPH6.5～7.5に調整し、生成した珪酸ゲルを脱水し、次いで粗砕して細粒とした後、該細粒化された珪酸ゲルに水を添加して細粒間の空隙を水で満たした状態で凍結し、再び融解、脱水、水洗した後、アルカリに溶解し珪酸ソーダとして回収、再使用することを要旨とする珪酸ソーダを含む反応性染料染色廃水の処理方法である

以下、本発明を詳記する。

本発明においては最初に、廃水を酸性側よりPH6.5～7.5に中和して、珪酸分を珪酸ゲルに変換する。中和時のPHが6.5より低いとゲル化に時間を要し実用的でなく、7.5をこえると、次いで行う凍結、融解後の珪酸の粒子の径が小となり、脱水、水洗操作の効果が低下する。又、一般に珪酸ソーダを固定液とする反応性染料の染色廃水中には2.0wt%前後のSiO_2が含まれるが、このよう

な高濃度の珪酸分を含む廃水に酸を加えてPH6.5～7.5まで中和すると、中和点に達する前にアルカリ側で比較的短時間で液全体がゲル化するため工業的に実施する場合中和反応が円滑に行はれない。

第1図は廃水中に10wt%硫酸を加えPH7.0とした場合のSiO_2濃度と液がゲル化する時間との関係を例示する曲線で、曲線Aは液温20℃、曲線Bは液温60℃における実験結果であつて、温度およびSiO_2濃度の上昇に伴つてゲル化時間が短くなることを示す。又、第2図はPHと液がゲル化する時間との関係を例示する曲線で、曲線C、DはそれぞれSiO_2含有量1.45wt%および2.0wt%の廃水に10wt%硫酸を添加して液のPHを調整した場合の実験結果であつて、アルカリ側から中和するとPH8付近で短時間にゲル化が進行することを示す。これ等の結果から発明者等は、廃水をPH6.5～7.5に中和する場合、酸性側より中和すると目的のPHに容易に調整することが出来る事を見い出した。更に具体的にのべれば、例

へば廃水に過剰の硫酸を添加し、液を一旦酸性（PH、1～3）にした後、引続きこの液に廃水を添加、中和すると目的のPH（6.5～7.5）に容易に調整することができる。

次いで、本発明においては生成した珪酸ゲルを脱水した後、粗砕して細粒とし、この細粒化された珪酸ゲルに水を添加して細粒間の空隙を水で満たした状態で凍結し、次にこれを加温して融解し、脱水、水洗する。

一般に珪酸ゲルは、凍結した後、加温して融解するとゲルは水分を分離して珪酸の顆粒状粒子が生成するが、珪酸ゲルを凍結させる前に脱水し、次にこれを粗砕して細粒化（5～25mm程度）し、この細粒化された珪酸ゲルに水を添加して各細粒間の空隙を水で満たした状態で凍結し、次いで加温、融解すると、そのまま凍結したものに比較し生成した珪酸の顆粒状粒子は粗大となり沪過、水洗等の後処理が容易となり、実施にあたつて極めて効率が向上する。例示すれば、廃水をPH7.0に調整して生成した珪酸ゲル（SiO_2含有量1.9wt

％）を、そのまま凍結、融解した後、遠心分離機で沪過した場合、その沪過速度は600ℓ/㎡hr（SiO_2含有量、36wt％）であるに対し、同条件で中和し生成した珪酸ゲルを、前記したように、脱水、細粒化した後、水を添加して細粒間の空隙を水で満たした状態で凍結、融解して生成した珪酸粒子を含む液の沪過速度は2300ℓ/㎡hr（SiO_2含有量43wt％）であつて殆んど沪過抵抗がない状態となる。従つて、不純物除去のための沪過、水洗が極めて容易になり、かつ、脱水率も向上し、SiO_2含有量42wt％以上のケークを得ることが出来る。従つて、このケークを濃度45％程度の市販の苛性ソーダ液に溶解すれば何等濃縮することなく反応性染料の染色工程における固定液として再使用可能な濃厚な珪酸ソーダ液として回収することが出来る。

又、細粒化した珪酸ゲルに水を添加することによりゲルに流動性を与えることとなるため、その移送が容易となり、更に、凍結にあたつて珪酸ゲルの氷点を上昇させる効果があり、かつ、熱伝導

性が向上するため使用する凍結装置も小型化出来る。

本発明は以上に述べたように構成されているので、従来の方法が珪酸をゲルの状態で洗浄するに対して、本発明によれば珪酸を粗大な顆粒状粒子として分離した後、洗浄、精製するものであつて、沪過性、脱水率は極めて良好であるため、工業的実施において手間、労力が節減され、高濃度、かつ、高純度の珪酸ソーダ水溶液が殆んど100％近い収率で回収出来る。又、従来法が希薄な珪酸ソーダ溶液を蒸発法により濃縮するに対し、本発明は比較的小型の凍結機を使用するのでエネルギーの消費が少ない。

さらに本発明は、従来、その処理のために多額の経費と労力を必要とした廃水中よりその有害成分である珪酸分を回収、再使用するもので、公害防止の見地からも有益な発明である。

以下、実施例を示す。

実施例

試料として下記の廃水を使用した。

SiO_2 …… 1.8wt％

Na_2O …… 0.9 〃

その他、少量の染料、糊料、界面活性剤を含む青緑色の反応性染料の染色廃水。

上記廃水（液温35℃）200㎏に30wt％H_2SO_4 10.8㎏を撹拌しつつ約5分間で加えた。この時のPHは1.5であつた。この液に対し試料廃水25㎏を加え液のPHを6.8に調整した。約20分放置後235.8㎏の珪酸ゲルを得た。このゲルをかきとり式遠心脱水機（G＝2000）で脱水し、径5〜20㎜の脱水珪酸ゲルの細粒44.4㎏を得た。この脱水珪酸ゲルの組成は下記の通りであつた。

SiO_2 …… 9.0wt％

Na_2SO_4 … 2.6 〃

上記、脱水珪酸ゲルに水25㎏を加え、撹拌機で混合、流動化させた後、冷凍機に投入して、−15℃に冷却して凍結させた後、約40℃に加温して融解し、次いで遠心脱水機（G＝2000）で脱水して、粗大の顆粒状粒子のケーク9.6㎏を

得た。このケークの組成は下記の通りであつた。

SiO_2 …… 41.0wt％

Na_2SO_4 … 0.9 〃

更に2回、水洗（ケークに対し、約4倍量の水を添加、撹拌）脱水を行なつて精製ケーク9.4㎏を得た。この精製ケークの組成は下記の通りであつた。

SiO_2 ………… 42.2wt％

Na_2SO_4 ………… 0.0 〃

その他補剤等 … 0.1 〃

上記精製ケーク9.0㎏を43.7％NaOH 5.6㎏に溶解し、濃厚な珪酸ソーダ溶液（SiO_2として26wt％、Na_2Oとして18wt％を含む）14.6㎏を得た。

上記珪酸ソーダ溶液を反応性染料の染料固着工程における固定液として使用したが何等支障なく染色出来た。

4 図面の簡単な説明

第1図は廃水をPH7.0にした場合のSiO_2濃度と液がゲル化する時間との関係を例示する図表、

第2図は液のPHとゲル化する時間との関係を例示する曲線である。

A……30℃における曲線

B……40℃　〃

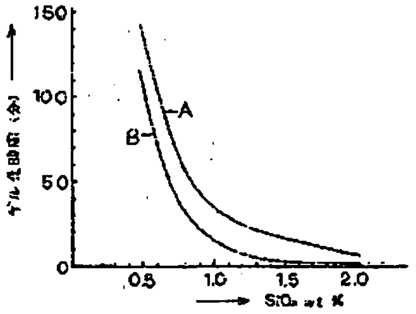
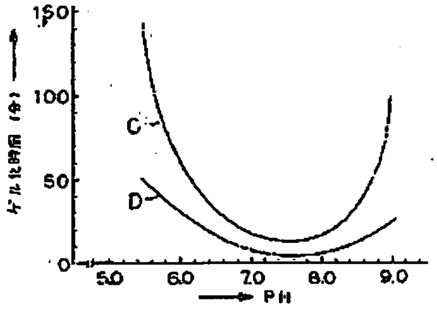
C……SiO_2含有量1.45wt%における曲線

D……SiO_2含有量2.0wt%における曲線

特許出願人　木村化工機株式会社

代理人　弁理士　小泉　静　夫

第1図



第2図